

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/10388 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 6/00,
6/083, 6/087

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07272

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Juli 2000 (28.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 37 091.5 6. August 1999 (06.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; ESPE Platz, D-82229
Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUCHTERHANDT,
Thomas [DE/DE]; Bergstrasse 20, D-82152 Krailling
(DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbach-
strasse 26b, D-82211 Herrsching (DE). GRUPP, Hendrik,
M. [DE/DE]; Laubanerstrasse 1a, D-82205 Gilching (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: ESPE DENTAL AG; Dr.
Roland Brem, ESPE Platz, D-82229 Seefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADHESIVE SYSTEMS

(54) Bezeichnung: ADHÄSIVSYSTEME

(57) Abstract: The invention relates to the utilization of an adhesive system containing at least one component i) which is capable of initiating cationic polymerization and is selected from unsaturated carbonic acids and their anhydrides or acid chlorides, unsaturated phosphoric acids and their esters, unsaturated phosphonic acids and their esters, unsaturated sulfonic acids and their esters, and strong inorganic acids, and at least one component, ii) that can undergo cationic polymerisation for the hardening of radical or cationic or radical and cationically curable materials on laminated fabric which contains water.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Adhäsivsystemen, enthaltend mindestens eine Komponente i), die fähig ist, eine kationische Polymerisation zu starten und gewählt ist aus ungesättigten Carbonsäuren und deren Anhydriden oder Säurechloriden, ungesättigten Phosphorsäuren und deren Estern, ungesättigten Phosphonsäuren und deren Estern, ungesättigten Sulfonsäuren und deren Estern, und starken anorganischen Säuren, und mindestens einer Komponente, ii) die kationisch polymerisierbar ist, für die Befestigung von radikalisch oder kationisch oder radikalisch und kationisch härtenden Materialien auf Wasser enthaltenden Hartgewebe.

WO 01/10388 A1

Adhäsivsysteme

Die vorliegende Erfindung betrifft Adhäsivsysteme auf Basis von kationisch härtenden Verbindungen und ihre Verwendung.

In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]-propan (Bis-GMA) [US-A-3 066 112]. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylen-glykol-dimethacrylat dienen auch heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt [W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-A-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520]. Ein wesentlicher Nachteil dieser Dentalmassen ist aber der durch die Polymerisation auftretende hohe Volumenschrumpf. Dieser kann beispielsweise durch den Einsatz von ringöffnenden Monomeren, wie den kationisch härtenden Epoxiden, minimiert werden.

Über kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen ist nur wenig bekannt: Die US-A-5 556 896 beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen. Bowen beschreibt eine Masse, enthaltend Quarzsand und ein aliphatisches Diepoxid (Bisphenol-A-diglycidylether), die im ausgehärteten Zustand angeblich gute Stabilität im Mundmilieu aufweist [J. Dent. Res. 35, 1956, 360-379]. In der AT-A-204 687 werden Epoxid-Dentalmassen auf Basis von Bisphenol-A, die mittels Lewis-Säure-Katalysatoren ausgehärtet werden, beschrieben. Die Schriften DE-A-196 48 283, WO-96/13538 und WO-95/30402 beschreiben ebenfalls polymerisierbare Dentalmassen auf Basis von Epoxiden und deren Verwendung.

Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare

Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

Ursache dafür ist die Tatsache, dass die Aushärtung dieser kationisch polymerisierenden Massen durch Wasser inhibiert wird und die Zahnhartsubstanz, beispielsweise im Dentin, ca. 11 bis 16 Gewichtsprozent Wasser enthält (G.-H. Schumacher et. al., Anatomie und Biochemie der Zähne, Gustav Fischer Verlag, 1990, 4. Auflage). So ist es leicht zu erklären, dass beispielsweise Formulierungen von dentalen Füllungsmaterialien auf Epoxidbasis keine Eigenhaftung auf Dentin zeigen können und so die Verwendung solcher Materialien nicht möglich war.

10 Zur Befestigung von dentalen Füllungsmaterialien auf (Meth-)Acrylatbasis - also radikalisch härtenden Systemen - werden sog. Adhäsivsysteme verwendet.

Die Qualität dieser Adhäsivsysteme spiegelt sich in den folgenden Kriterien wieder:

- 15 - Vollständige Haftung an der Zahnhartsubstanz ohne Fehlstellen („Versiegelung“);
- Vollständige Haftung an dem Füllungsmaterial,
- Dauerhafter Verbund.

Eine Aushärtung von kationisch vernetzenden Systemen auf der Zahnhartsubstanz ist wegen den zuvor genannten Umständen nicht zu erwarten. Auf dem Markt ist zu keiner Zeit ein Adhäsivsystem auf kationisch vernetzender Basis für (auch) kationisch härtende Massen kommerziell verfügbar gewesen.

Die DE-A-197 43 564 beschreibt zwar strahlenhärtbare Haftvermittler – sog. Primer - Zusammensetzungen auf der Basis von lösungsmittelfreien, kationisch und/oder radikalisch härtbaren Vernetzungssystemen, doch werden diese nur zur Beschichtung von wasserfreien Materialien, beispielsweise Kunststoffen, wie Polyvinylidenchlorid (PVDC) oder Silikon, verwendet.

Die WO-98/47046 beschreibt photopolymerisierbare Mischungen auf Epoxidbasis, enthaltend ein Epoxidharz, ein Iodoniumsalz, ein im sichtbaren Licht sensibles Übertragungsmolekül und einen Elektronendonator und beansprucht deren

Verwendung als dentales Adhäsivsystem. Es zeigt sich jedoch, dass mit solchen Mischungen auf der Zahnhartsubstanz keine Haftung zu kationisch härtenden Mischungen zu erzielen ist (siehe Vergleichsmischungen 1 bis 3 der vorliegenden Schrift).

- 5 Die WO-99/34766 führt aus, dass Zusammensetzungen mit einem hohen Anteil an kationisch härtbaren Gruppen nicht oder nur sehr schlecht auf Zahnhartgewebe haften. Zur Lösung des Problems wird vorgeschlagen entweder eine Hybrid-Zusammensetzung, enthaltend Bestandteile mit radikalisch und kationisch polymerisierbaren Gruppen, oder eine Zusammensetzung, die weitgehend frei ist
- 10 von kationisch polymerisierbaren Gruppen, bereitzustellen.

Eine primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein alternatives Adhäsivsystem zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Probleme löst und vorzugsweise auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, wie Zahn, zur Haftung gebracht werden kann.

- 15 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Verwendung von Adhäsivsystemen, enthaltend mindestens eine Komponente i) die fähig ist, eine kationische Polymerisation zu starten und gewählt ist aus anorganischen Säuren mit einem pKS-Wert kleiner 4,90, vorzugsweise kleiner 4,80, ungesättigten Carbonsäuren und deren Anhydriden oder Säurechloriden, ungesättigten
- 20 organischen Phosphorsäuren und deren Estern, ungesättigten organischen Phosphonsäuren und deren Estern, ungesättigte organischen Sulfonsäuren und deren Estern, und mindestens einer Komponente ii), die kationisch polymerisierbar ist.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei der Verwendung von kationisch
- 25 polymerisierbaren Adhäsivsystemen mit Photopolymerisationsinitiatoren, wie sie in der WO-98/47046 beschrieben sind, zur Befestigung von kationisch härtenden Materialien auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, eine ausreichende Haftung nicht zu erzielen ist (siehe Vergleichsmischungen 1 bis 3 der vorliegenden Schrift).

- Dies gelingt nur, wenn Adhäsivsysteme verwendet werden, die die oben
- 30 erwähnten und im Nachfolgenden beschriebenen, speziellen Säuren enthalten.

Zusätzlich können die in der genannten WO-98/47046 beschriebenen Photopolymerisationsinitiatoren, bestehend aus einem Iodoniumsalz, einem im sichtbaren Licht sensiblen Übertragungsmolekül und einem Elektronendonator, sowie beispielsweise die in der DE-A-197 36 471 und DE-A-197 43 564
5 beschriebenen Initiatoren für die kationische Polymerisation, enthalten sein.

Des weiteren wurde gefunden, dass eine besonders vorteilhafte Methode zur Befestigung genannter Materialien auf genanntem Hartgewebe darin besteht, als Säuren radikalisch vernetzbare Materialien zu verwenden und zusätzlich eine radikalische Vernetzung durchzuführen. So bleiben die kationisch vernetzbaren
10 Gruppen für eine Copolymerisation mit dem Füllungsmaterial in der Grenzschicht größtenteils erhalten.

Ein weiterer für die Haftung förderlicher Effekt dieser Reaktionsführung, ist die Ausbildung der bei radikalisch vernetzenden Systemen bekannterweise entstehenden „Schmierschicht“. Diese kommt durch die Sauerstoffinhibierung
15 zustande und sorgt für eine optimale Vermischung in der Grenzfläche zwischen Adhäsiv und Füllungssystem.

Im Folgenden wird die Erfindung näher beschrieben.

Die Begriffe „enthalten“ und „umfassen“ im Sinne der Erfindung leiten eine nichtabschließende Aufzählung von Merkmalen ein.

20 Die adhäsiven Mischungen, welche die beschriebenen Vorteile bei erfindungsgemäßer Verwendung aufweisen, enthalten als Bestandteil i) vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 80 Gew.-% eines Initiatorsystems, das aus den oben beschriebenen speziellen Säuren gewählt ist,

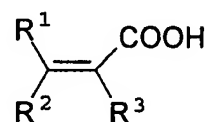
25 und als Bestandteil ii) vorzugsweise 5 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere 10 bis 99,90 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 99,90 Gew.-% eines kationisch polymerisierbaren Materials.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Säuren selbst radikalisch polymerisierbar, und die Gesamtmischung enthält zusätzlich einen Initiator, der befähigt ist, die radikalische Polymerisation zu starten.

Als Komponente i) kommen folgende kationische Initiatoren in Betracht:

- 5 - Ungesättigte Carbonsäuren, wie ein- oder mehrfach ungesättigte organische Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, oder deren Vorstufen, die mit Wasser Säuren bilden können, wie Anhydride oder Säurechloride, insbesondere auch saure Methacrylsäureester oder Amide.

Bevorzugt sind ungesättigte Carbonsäuren der folgenden Formel:



10

in welcher bedeuten:

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_{25}\text{- Alkyl- oder Cycloalkylreste, ggf. substituiert mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C}_6 \text{ bis C}_{12}\text{-Reste oder heterocyclische C}_3 \text{ bis C}_{12}\text{-Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen.}$

- 15 Ebenso können Säuren, wie die 4-Methacryloxyethyltrimellitsäure oder ihre Anhydride (Takeyama, M. et al., J.Jap.Soc. f. Dent. App. A. Mat. 19, 179 (1978)), oder die Umsetzungsprodukte von Trimellitsäurechloridanhydrid mit aminischen, thiolischen oder hydroxylichen (Meth-)Acrylsäureestern, wie 2-Hydroxyethylenmethacrylat oder Methacryloxy-ethyl-o-phthalat, verwendet werden.

20

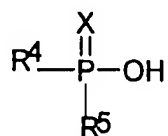
- Ungesättigte organische Phosphor- und Phosphonsäuren.

Bevorzugt sind beispielsweise ungesättigte organische Ester der Monofluorphosphonsäuren, wie sie in der US-A-3 997 504 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester von Säuren des Phosphors, die Chlor oder Brom

25 direkt am Phosphor gebunden enthalten, wie sie in der EP-A-0 058 483 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester der Phosphorsäure, die als

cyclische Pyrophosphate (Anhydride) vorliegen, wie sie in der DE-A-3 048 410 beschrieben sind und ungesättigte organische Ester von Phosphor- oder Phosphonsäuren, wie sie in den DE-A-2 711234 und DE-A-3 150 285 beschrieben sind. Genauso bevorzugt sind die hydrolysestabilen, polymerisierbaren Acrylphosphonsäuren der DE-A-19 746 708.

- Weiterhin sind geeignet die phosphorsäuregruppenhaltigen Monomere, wie sie in den US-A-4 182 035, US-A-4 222 780, US-A-4 235 633, US-A-4 359 117 und US-A-4 368 043 sowie in der EP-A-0 084 407 beschrieben sind. Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Adhäsivmischungen ethylenisch ungesättigte Phosphorsäureester gemäß folgender Formel verwendet:

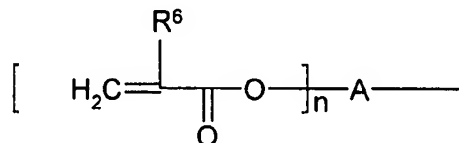


in welcher bedeuten:

X = O, S;

- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander H, OH, oder C₁ bis C₂₅-Alkyl oder Cycloalkyl, ggf. substituiert oder verbrückt mit Heteroatomen wie N, Halogen, Si, O, oder S, aromatische C₆ bis C₁₂ -, oder/und heterocyclische C₄ bis C₁₂ - Reste, oder substituiert mit Acrylsäureestern, wobei die Reste R⁴ und R⁵ auch unabhängig voneinander über O an den Phosphor gebunden sein können,

oder



,wobei

R⁶ Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet,

n eine ganze Zahl ≥ 1 ist, und

A einen zweiwertigen C₁- bis C₂₅- Alkylen- oder Cycloalkylenrest, ggf. substituiert oder verbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder einen aromatischen C₆ bis C₁₂ - Rest oder/und heterocyclischen C₄ bis C₁₂ -Rest mit
5 N, O, S, oder P und ggf. substituiert mit Halogen, bezeichnet, mit der Maßgabe, dass der Rest, der R⁶ enthält, mindestens einmal vorhanden ist.

- Substituierte, ungesättigte organische Sulfonsäuren und deren Ester.
- Anorganische Säuren mit einem pKS-Wert kleiner als 4,90, vorzugsweise kleiner 4,80, wie Mineralsäuren, insbesondere Phosphorsäure und Flußsäure,
10 Supersäuren, wie HSbF₆ oder HBF₄, Lewissäuren, wie BF₃-Addukte, Metallsalze, wie FeCl₃, ZnCl₂, oder Komplexsäuren oder Vorstufen von Säuren, wie Säurechloride oder Anhydride.

Die vorher genannten kationischen Initiatorsysteme können alleine oder auch in Mischungen eingesetzt werden, wobei die Aufzählungen beispielhaft und in keiner
15 Weise abschließend zu verstehen sind.

Als Komponente ii) können in den erfindungsgemäßen Adhäsivmischungen kationisch härtende Materialien verwendet werden, die aus folgenden Gruppen gewählt sind. Dabei ist auch diese Aufzählung beispielhaft und nicht abschließend zu verstehen.

- 20 - Epoxidharze, wie sie in der DE-A-196 48 283 A1 beschrieben sind, insbesondere 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan.
- Spiro-ortho-carbonate, wie 3,9-Diethyl-3,9-dipropionyloxymethyl-1,5,7,11-tetraoxaspiro-[5.5]undecan, 2,8-Dimethyl--1,5,7,11-tetraoxaspiro-[5.5]undecan, oder
25 5,5-Diethyl-19-oxadispiro[1,3-dioxan-2-2'-1,3-dioxan-5',4''-bicyclo[4.1.0]heptan, wie sie in der US-A-5 556 896 beschrieben sind, oder Spiro-ortho-ester, oder Oxetane, wie sie in der DE-A-197 36 471 S.3 f. beschrieben sind oder Vinylether, wie Alkyl- oder Cycloalkylvinylether, Ethylenglycoldivinylether, Triethylenglycoldivinylether, Glycidylvinylether oder Butandiolvinylether.

Die vorher genannten Materialien können allein oder auch in Mischungen eingesetzt werden.

Außerdem können gegebenenfalls radikalisch härtende Verbindungen, die keine Säuregruppen enthalten, zugemischt werden, vorzugsweise in einer Menge von
5 weniger als 25 Gew.-%. Diese Ausführungsform führt zur Bildung eines interpenetrierenden Netzwerks.

Eine im Verhältnis zu der Menge an kationisch polymerisierbaren Verbindungen geringere Menge an radikalisch polymerisierbaren Verbindungen stellt sicher, dass die Matrixeigenschaften des Netzwerkes aus kationisch polymerisierten
10 Verbindungen die Eigenschaften des Adhäsivsystems überwiegend bestimmen.

Typische Monomere bzw. Präpolymere, die nach dem Radikalketten-mechanismus aushärten und in der Komponente ii) vorhanden sein können, sind Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind beispielsweise ein- und multifunktionelle (Meth)-acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungs-klasse (DE-A-4 328
15 960) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate, Aralkyl(meth)acrylate und 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornyl-acrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglycolmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenylethylmeth-acrylat, 2-Ethyl-
20 hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandiol-di(meth)acrylat. Verwendet werden können auch die langkettigen Monomere, wie sie in der US-A-3 066 112 beschrieben sind, auf der Basis von Bisphenol-A und Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandene Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenyl-A-
25 diethoxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten Bisphenol-A-diacryl- und -dimethacrylsäureester Verwendung finden. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-A-2 816 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans und die Diacryl- und Dimethacryl-säureester der
30 mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindun-

gen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo [5.2.1.0^{2,6}]-decans. Es können auch Mischungen der genannten Monomeren verwendet werden.

Sind zusätzlich ethylenisch ungesättigte Gruppen in der Komponente i) enthalten oder radikalisch polymerisierbare Verbindungen zugemischt, so können auch
5 obligatorisch zusätzlich radikalische Initiatoren verwendet werden.

Die radikalbildenden Initiatoren, welche in den Mischungen enthalten sein können, sind in der Literatur beschrieben (z. B. J.-P Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1995 oder auch J.-P Fouassier, J. F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer
10 Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, London, New York, 1993). Sie können durch UV- oder sichtbares Licht aktivierbare Substanzen sein, wie Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen, beispielsweise Campherchinon, wobei die Katalysatoraktivität durch Zusatz von Aktivatoren, wie tertiären Aminen oder
15 organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann.

Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der radikalischen Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind beispielsweise die Systeme Peroxid/Amin, Peroxid/Barbitursäurederivate oder Peroxid/Säuren u. dergl. Bei Verwendung solcher Initiatorsysteme ist es zweckmäßig, einen Initiator (z. B. Peroxid) und eine
20 Katalysatorkomponente (z. B. Amin) getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen gemischt.

Die erfindungsgemäßen Adhäsivsysteme können auch Füllstoffe, Farbstoffe, Fließmodifikatoren, Stabilisatoren, Lösungsmittel, ionenabgebende Substanzen,
25 bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen, die Röntgenopazität erhöhende Verbindungen oder weitere Modifikatoren enthalten.

Als Verdünnungsmittel sind bevorzugt Lösungsmittel, wie Dialkylketone (z. B. Aceton, Methyl-ethylketon), Acetylaceton oder Alkohole (z. B. Ethanol, Propanol) oder auch dünnfließende polymerisierbare Substanzen wie 2-Hydroxyethyl-
30 methacrylat oder (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat.

Als Füllstoffe sind beispielsweise Stoffe geeignet, wie sie in üblichen Dentalmaterialien verwendet werden, besonders bevorzugt Quarz, Aerosile, hochdisperse Kieselsäuren, organische Füllstoffe oder Glas oder Mischungen dieser Stoffe oder auch solche wie sie in der DE-A-196 48 283 A1 (Seite 10, Zeile 5 48 bis 59) beschrieben sind.

Bei den ionenabgebenden Substanzen sind solche bevorzugt, die die Freisetzung von Fluoridionen ermöglichen, wie Fluoridsalze der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie Natriumfluorid oder Calciumfluorid, oder komplexe Fluoridsalze, wie KZnF_3 , oder wie sie in der EP-A-0 717 977 beschrieben werden, Fluorid 10 abgebende Gläser, sowie Mischungen dieser Fluoridionenquellen.

Außerdem können zusätzlich eine oder mehrere nicht polymerisierbare Säuren enthalten sein, wie eine Carbonsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Schwefelsäure, Sulfinsäure, Sulfensäure, Mineralsäure, Lewissäure oder Komplexsäure.

15 Als bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen können beispielsweise Chlorhexidin, Pyridiniumsalze oder die üblichen pharmazeutischen Substanzen, wie β -Lactamantibiotika (Penicilline), Cephalosporine, Tetracycline, Ansamycine, Kanamycine, Chloramphenicol, Fosfomycin, antibakterielle Makrolide, Polypeptid-Antibiotika, Chemotherapeutika, wie Sulfonamide, Dihydrofolatreduktase- 20 Hemmstoffe, Nitrofurane-Derivate oder Gyrasehemmer verwendet werden.

Enthalten die adhäsiven Mischungen über die Komponenten i) und ii) hinaus Zusatzstoffe, so können diese in den Mengen von 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-% einzeln oder gemischt vorhanden sein, wobei die Mischung so zubereitet werden, dass sie sich mit den Komponenten i) und ii) zusammen insgesamt zu 100 Gew.- 25 % ergänzen.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Adhäsivmischungen auch für die Befestigung von rein radikalisch härtenden Materialien verwendet werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben, wobei diese als Ausführungsbeispiele und in keiner Weise limitierend zu verstehen sind.

Die Haftmessungen wurden auf Rinderdentin durchgeführt und sind auf
5 Rinderschmelz noch wesentlich höher.

Haftmessung an Rinderzähnen durch adhäsive Befestigung eines Füllungs-
materials:

Die Überprüfung des Haftverbundes erfolgte durch einen Haftabzugsversuch an
10 Rinderzähnen. Pro Versuch wurden 5 frisch extrahierte Rinderzähne mittels
Schleifpapier soweit abgeschliffen, dass eine ausreichend große freiliegende
Dentinfläche entstand. Auf diese Flächen wurden jeweils Wachsplättchen mit
einem ausgestanzten Loch von 6 mm geklebt, um eine standardisierte Haftfläche
zu erhalten. Dann wurde die Prüffläche in Anlehnung an das praxisübliche
15 Vorgehen mittels einer üblichen Phosphorsäurelösung (Ätzel Minitip®, Fa. ESPE
Dental AG, Seefeld) für 20 Sekunden angeätzt und anschließend mit Wasser
abgespült. Auf die derart vorbereiteten Dentinflächen wurde eine zur vollständigen
Benetzung der Prüfoberfläche ausreichende Menge der Versuchsmischungen mit
einem Microbrush 20 sec. lang eingearbeitet, kurz mit Druckluft verblasen und
20 mittels eines Lichtpolymerisationsgerätes (Elipar Highlight®, Fa. ESPE) für 20
Sekunden polymerisiert. Anschließend wurde das kationisch härtende
Füllungsmaterial (entweder das kationische Füllungsmaterial, dessen Herstellung
nachstehend beschrieben ist, oder handelsübliches Pertac II (ESPE Dental AG,
Seefeld)) in die Aussparungen der Wachsplättchen eingebracht und durch 40 sec.
25 Belichtung auspolymerisiert. Das Wachsplättchen wurde entfernt und die
Prüfkörper 24 h bei 36°C und 100% Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann wurden die
Prüfkörper in einem Zugversuch (Zwick Universalprüfmaschine) abgezogen.

Die dabei ermittelten Haftwerte sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Herstellung eines kationisch härtenden Füllungsmaterials:

In einem Dreifingerkneteter werden die folgenden Bestandteile zu einer homogenen Paste geknetet. Man verwendet auf 100 g Paste:

- 5 - 75,000 Gew.-% (75,000 g) Quarz (mittlere Korngröße 0,9 µm, wurde mit 5 Gew.-% Glycidyloxypropyltrimethoxysilan silanisiert);
- 0,525 Gew.-% (0,525 g) 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl-iodoniumtetrakis-(penta-fluorophenyl)borat;
- 0,223 Gew.-% (0,223 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck,
10 Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) 2-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoat;
- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 3,4-Epoxycyclohexyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat;
- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-
15 epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan.

Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 1:

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 20 - 48,650 Gew.-% (4,865 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
- 38,920 Gew.-% (3,892 g) 10-Methacryloyloxyethylphosphat;
- 9,380 Gew.-% (0,938 g) 2-Hydroxyethylmethacrylat;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
- 25 - 0,600 Gew.-% (0,060 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);

- 0,450 Gew.-% (0,045 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);

Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 2:

- 5 Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:
- 48,650 Gew.-% (4,865 g) 3,4-Epoxycyclohexyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat;
 - 38,920 Gew.-% (3,892 g) 10-Methacryloyloxyethylphosphat;
 - 10 - 9,380 Gew.-% (0,938 g) 2-Hydroxyethylmethacrylat;
 - 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
 - 0,600 Gew.-% (0,060 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
 - 0,450 Gew.-% (0,045 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);

15

Erfindungsgemäße Adhäsivmischung 3:

- Bei diesem Versuch wurde nicht mit einer üblichen Phosphorsäurelösung (Ätzelgels Minitip®, Fa. ESPE Dental AG, Seefeld) für 20 Sekunden angeätzt, sondern eine zur Benetzung der Oberfläche ausreichende Menge an 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan mit einem Microbrush 20 sec. lang einmassiert, kurz mit Druckluft verblasen und dann eine 5 gewichtsprozentige Lösung aus HSbF₆ in Ethanol aufgetragen und mit Druckluft verblasen. Anschließend wurde das kationisch härtende Füllungsmaterial in die Aussparungen der Wachsplättchen eingebracht und durch 40 sec. Belichtung
- 20
- 25
- auspolymerisiert. Das Wachsplättchen wurde entfernt und die Prüfkörper 24 h bei 36°C und 100% Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann wurden die Prüfkörper in einem Zugversuch (Zwick Universalprüfmaschine) abgezogen.

Herstellung der Vergleichsmischung 1:

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 5 - 97,300 Gew.-% (9,730 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

10

Herstellung der Vergleichsmischung 2:

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 2 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 15 - 97,300 Gew.-% (9,730 g) 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

Herstellung der Vergleichsmischung 3:

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 3 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 48,650 Gew.-% (4,865 g) 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat;
- 25 - 48,650 Gew.-% (4,865 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;

- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalz);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

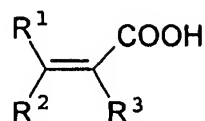
5 Tabelle 1: Haftung der in den Beispielen beschriebenen Adhäsivmischungen:

Adhäsivmischung	Füllungsmaterial	Dentinhaftung [MPa]*
Adhäsivmischung 1	Kationisch härtend	3,5
Adhäsivmischung 2	Kationisch härtend	3,7
Adhäsivmischung 3	Kationisch härtend	2,4
Vergleichsmischung 1	Kationisch härtend	0,0
Vergleichsmischung 1	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)	0,0
Vergleichsmischung 2	Kationisch härtend	0,0
Vergleichsmischung 2	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)	0,0
Vergleichsmischung 3	Kationisch härtend	0,0
Vergleichsmischung 3	Pertac II (ESPE Dental AG, Seefeld)	0,0

* Mittelwert aus je 5 Messungen

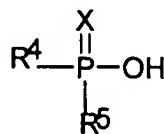
Patentansprüche

1. Verwendung von Adhäsivsystemen, enthaltend mindestens eine
5 Komponente i) die fähig ist, eine kationische Polymerisation zu starten und gewählt ist aus der Gruppe ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydriden oder Säurechloriden, ungesättigte organische Phosphorsäuren und deren Estern, ungesättigte organischen Phosphonsäuren und deren Estern, ungesättigte organischen Sulfonsäuren und deren Estern und
10 anorganischen Säuren mit einem pKS-Wert kleiner 4,90, und mindestens einer Komponente ii), die kationisch polymerisierbar ist, für die Befestigung von kationisch oder radikalisch und kationisch härtenden Materialien auf Wasser enthaltenden Hartgewebe.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Komponente i) in Anteilen von
15 0,01 bis 95 Gew.-%, und die Komponente ii) in Anteilen von 5 bis 99,99 Gew.-% vorliegt.
3. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Materialien Dentalmaterialien und das Hartgewebe Zahn ist.
4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei mindestens
20 eine der folgenden Komponenten oder eine beliebige Mischung der folgenden Komponenten zusätzlich enthalten ist: iii) ein weiterer radikalischer und/oder kationischer Polymerisationsinitiator oder Mischungen daraus; iv) ein Verdünner; v) ein Füllstoff; vi) eine Fluoridionenquelle; vii) eine Säure, die keine Doppelbindung enthält; viii) ein bakterizid oder
25 antibiotisch wirkendes Mittel.
5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente i) gewählt ist aus:
 - ungesättigten Carbonsäuren der Formel:



in welcher bedeuten: $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis } \text{C}_{25}\text{- Alkyl- oder Cycloalkylreste},$
 ggf. substituiert mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C_6 bis
 $\text{C}_{12}\text{-Reste}$ oder heterocyclische C_3 bis $\text{C}_{12}\text{-Reste}$ mit N, O, S, P und ggf.
 substituiert mit Halogen.

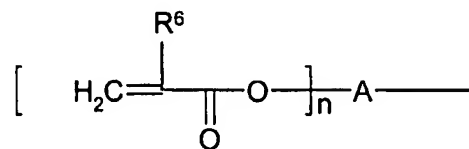
- ethylenisch ungesättigte Phosphorsäureester oder Phosphonsäureester
 der Formel:



in welcher bedeuten:

$\text{X} = \text{O}$ oder S; R^4 und R^5 unabhängig voneinander H, OH, oder C_1 bis
 $\text{C}_{25}\text{-Alkyl}$ oder Cycloalkyl, ggf. substituiert oder verbrückt mit
 Heteroatomen, wie N, Halogen, Si, O, oder S, aromatische C_6 bis C_{12} -,
 oder/und heterocyclische C_4 bis $\text{C}_{12}\text{-Reste}$, oder substituiert mit
 Acrylsäureestern, wobei die Reste R^4 und R^5 auch unabhängig
 voneinander über O an den Phosphor gebunden sein können,

oder einen Rest der Formel



, wobei R⁶ Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet und n eine ganze Zahl ≥ 1 ist, und

A ein zweiwertiger C₁- bis C₂₅- Alkyl- oder -Cycloalkylrest ggf. substituiert oder überbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C₆ bis C₁₂-Reste oder heterocyclische C₃ bis C₁₂-Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen, bedeutet, mit der Maßgabe dass der R⁶ enthaltende Rest mindestens einmal vorhanden ist.

- 5
6. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Mischung durch Zufuhr von elektromagnetischer Strahlung polymerisiert wird, vorzugsweise durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 350 bis 1000 nm.
- 10
7. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei unmittelbar nach dem Aufbringen der Mischung die Zahnhartsubstanz mit nur oder auch kationisch polymerisierbarem Material polymerisierbarem Material überschichtet wird.
- 15
8. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei vor Aufbringen des Adhäsivsystems die Zahnhartsubstanz nicht geätzt wird.
- 20
9. Kit, umfassend a) ein Adhäsivsystem, enthaltend eine Komponente i), die fähig ist, eine kationische Polymerisation zu starten und gewählt ist aus der Gruppe ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride oder Säurechloride, ungesättigte organische Phosphorsäuren und deren Ester, ungesättigte organischen Phosphonsäuren und deren Ester, ungesättigte organischen Sulfonsäuren und deren Ester und anorganischen Säuren mit einem pKS-Wert kleiner 4,90, und mindestens einer Komponente ii), die
25
kationisch polymerisierbar ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K6/00 A61K6/083 A61K6/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 46197 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22 October 1998 (1998-10-22) page 8, line 31 -page 12, line 20 page 22, line 24 -page 24, line 18 claims	1-5,7-9
X	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28 May 1998 (1998-05-28) cited in the application page 10, line 2 - line 19 page 10, line 60 - line 67 claims	1-5,7-9
A	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24 February 1999 (1999-02-24) table 1 claims	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2000

Date of mailing of the international search report

07/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/07272

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 712 622 A (TOKUYAMA CORP) 22 May 1996 (1996-05-22) page 3, line 1 -page 9, line 22 claims ---	1,5,9
E	WO 00 56800 A (WEINMANN WOLFGANG ;GANGNUS BERND (DE); ESPE DENTAL AG (DE); ECKHAR) 28 September 2000 (2000-09-28) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9846197 A	22-10-1998	US 6126922 A AU 3010097 A EP 0975306 A	03-10-2000 11-11-1998 02-02-2000
DE 19648283 A	28-05-1998	AU 719390 B AU 5484998 A CA 2246163 A CN 1209821 A WO 9822521 A EP 0879257 A	11-05-2000 10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 28-05-1998 25-11-1998
EP 0897710 A	24-02-1999	DE 19736471 A AU 8083898 A CA 2245548 A CN 1209313 A JP 11130945 A US 6084004 A	25-02-1999 04-03-1999 21-02-1999 03-03-1999 18-05-1999 04-07-2000
EP 0712622 A	22-05-1996	DE 69511822 D DE 69511822 T JP 8319209 A	07-10-1999 25-05-2000 03-12-1996
WO 0056800 A	28-09-2000	DE 19912251 A	21-09-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07272

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K6/00 A61K6/083 A61K6/087

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 46197 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) Seite 8, Zeile 31 -Seite 12, Zeile 20 Seite 22, Zeile 24 -Seite 24, Zeile 18 Ansprüche ---	1-5,7-9
X	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28. Mai 1998 (1998-05-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 10, Zeile 2 - Zeile 19 Seite 10, Zeile 60 - Zeile 67 Ansprüche ---	1-5,7-9
A	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Tabelle 1 Ansprüche --- -/-	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thornton, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/07272

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	EP 0 712 622 A (TOKUYAMA CORP) 22. Mai 1996 (1996-05-22) Seite 3, Zeile 1 -Seite 9, Zeile 22 Ansprüche ----	1,5,9
E	WO 00 56800 A (WEINMANN WOLFGANG ;GANGNUS BERND (DE); ESPE DENTAL AG (DE); ECKHAR) 28. September 2000 (2000-09-28) das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 00/07272

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9846197 A	22-10-1998	US 6126922 A AU 3010097 A EP 0975306 A	03-10-2000 11-11-1998 02-02-2000
DE 19648283 A	28-05-1998	AU 719390 B AU 5484998 A CA 2246163 A CN 1209821 A WO 9822521 A EP 0879257 A	11-05-2000 10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 28-05-1998 25-11-1998
EP 0897710 A	24-02-1999	DE 19736471 A AU 8083898 A CA 2245548 A CN 1209313 A JP 11130945 A US 6084004 A	25-02-1999 04-03-1999 21-02-1999 03-03-1999 18-05-1999 04-07-2000
EP 0712622 A	22-05-1996	DE 69511822 D DE 69511822 T JP 8319209 A	07-10-1999 25-05-2000 03-12-1996
WO 0056800 A	28-09-2000	DE 19912251 A	21-09-2000